

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269159

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 D 301/32  
303/12

識別記号

F I

C 0 7 D 301/32  
303/12

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-92642

(22) 出願日

平成10年(1998)3月20日

(71) 出願人 000191250

新日本理化株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72) 発明者 山中 正彦

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内

(72) 発明者 野辺 富夫

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新  
日本理化株式会社内

(54) 【発明の名称】 グリシジル化合物の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 比較的簡便に、且つ工業的に有利な条件下で、グリシジル化合物中の揮発性物質の混在量を可及的に低減せしめ得る新規な精製方法を提供する。

【構成】 粗グリシジル化合物を分子蒸留することにより、グリシジル化合物の前留分及び粗グリシジル化合物に混在する揮発性物質を除去する。この揮発性物質としては、無極性乃至微極性のカラムを使用したガスクロマトグラフ分析において、安息香酸メチル（沸点：199℃）より保持時間の短い成分として把握できる化合物が挙げられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗グリシジル化合物を分子蒸留することにより、グリシジル化合物の前留分及び粗グリシジル化合物に混在する揮発性物質を除去することを特徴とするグリシジル化合物の精製方法。

【請求項2】 グリシジル化合物の前留分量が、分子蒸留装置の蒸発面に供給される粗グリシジル化合物量に対して0.5～10重量%である請求項1に記載のグリシジル化合物の精製方法。

【請求項3】 揮発性物質が、無極性乃至微極性のカラムを使用したガスクロマトグラフ分析において、安息香酸メチル（沸点：199℃）より保持時間の短い成分として把握できる化合物である請求項1又は2に記載のグリシジル化合物の精製方法。

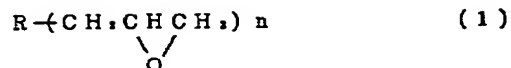
【請求項4】 抗酸化剤の存在下に分子蒸留することを特徴とする請求項1～3のいずれかの請求項に記載のグリシジル化合物の精製方法。

【請求項5】 抗酸化剤が、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、α-トコフェロール、1, 1, 3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリ(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン及びペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]からなる群から選ばれる少なくとも1種のヒンダードフェノール系化合物である請求項4に記載のグリシジル化合物の精製方法。

【請求項6】 粗グリシジル化合物が、(1) 活性水素含有化合物とエビハロヒドリン類とを付加反応せしめてハロヒドリン体を得、次いで該ハロヒドリン体を閉環反応せしめて得られか、又は(2) 活性水素含有化合物とエビハロヒドリン類及び／又はハロヒドリン類とを縮合して得られるグリシジル化合物の反応粗物である請求項1～6のいずれかの請求項に記載のグリシジル化合物の精製方法。

【請求項7】 粗グリシジル化合物が、一般式(1)

【化1】



〔式中、Rは、炭素数2～50の環構造を有していてもよいアルコール類又はフェノール類又はカルボン酸類又はイソシアヌル酸又はそれらのアルキレンオキサイド1～10モル付加体の残基又はアミン類の残基を表す。nは1～6を表す。〕で表されるグリシジルエーテル類又はグリシジエステルの類又はグリシジルアミン類よりなる少なくとも1種の化合物と揮発性物質との混合物である請求項6に記載のグリシジル化合物の精製方法。

【請求項8】 揮発性物質の混入量が50ppm以下である請求項1～7のいずれかの方法で精製されて得られるグリシジル化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グリシジル化合物の工業的な精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、グリシジル化合物の製造方法として、例えば、次の2つの方法が知られている。

## 【0003】 (1) 二段階合成法

活性水素含有化合物（例えば、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類など）とエビハロヒドリン類とを溶媒の存在下又は無溶媒下、所望により触媒として酸性化合物或いは塩基性化合物の存在下に加熱して付加反応せしめてハロヒドリン体を得、次いで水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物を用いて脱ハロゲン化水素することによりこれを閉環反応せしめて粗グリシジル化合物を生成させる。その後、副生した塩類及び脱ハロゲン化水素剤として使用した塩基性化合物の残留物を水洗又は分別し、加熱、減圧下に溶媒などを留去した後、留過して目的物を得る（例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」（1985年）第58～104頁、特開平4-82880号）。

## 【0004】 (2) 一段階合成法

上記と同様の活性水素含有化合物とエビハロヒドリン類及び／又はハロヒドリン類とを溶媒の存在下又は無溶媒下、水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物を用いて縮合して粗グリシジル化合物を生成させ、以下、二段階合成法における同様の後処理方法により目的物を得る（例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」（1985年）第28～43頁）。

【0005】 しかしながら、上述の一段階合成法又は二段階合成法のいずれの方法によっても、最終製品中には、エビハロヒドリン類、ハロヒドリン類、副反応や熱分解反応により生成した低分子量成分の他、溶媒反応において用いた溶媒などの揮発性物質が、通常、0.1～2重量%程度の濃度で残存する。

【0006】このような揮発性物質が混在するグリシジル化合物を原料として得られるエポキシ樹脂組成物を塗床材、塗料、接着剤、シール材などとして適用した場合、エポキシ樹脂組成物の硬化中及び硬化後の対象物から揮発性物質が徐々に発生する。このことは、特に空気を汚染することにより新生児室、病室などにおける安全衛生性を低下させ、食品、医薬品、エレクトロニクス材料を取り扱う産業分野においては製品などの汚染や品質不良の原因となるなどの悪影響を引き起こす。そのため、グリシジル化合物中の揮発性物質は、例えば50ppm以下、好ましくは10ppm以下まで低減されていることが望まれている。

【0007】しかしながら、グリシジル化合物中の揮発性物質を効率的に除去し、且つ最終製品の品質劣化を起こさない精製方法は、まだ確立されておらず、かかる技術の開発が強く望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的簡便に、且つ工業的に有利な条件下で、グリシジル化合物中の揮発性物質の混在量を可及的に低減せしめ得る新規な精製方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等の検討によると、グリシジル化合物中の揮発性物質を低減する方法としては、反応粗物中の溶媒などを留去する際に加熱温度を高く設定したり、処理時間を延長したり、水蒸気や窒素の吹き込みを併用するなど処理条件をより厳しくすることが考えられ、事実、当該処理をすることにより、ある程度の揮発性物質の除去効果は認められる。しかしながら、当該処理によっても揮発性物質の混在量を100ppm程度にしか低減することができず、更にかかる条件下で処理した場合には、エポキシ基の開裂や重合が惹起され、最終製品の色相が悪化したり、エポキシ当量や粘度が増加するといった欠点が生じる傾向がある。

【0010】本発明者らは、かかる目的を達成すべく更に鋭意検討の結果、一段階合成法、二段階合成法を問わず、従来公知の方法で調製された粗グリシジル化合物を特定の条件下で分子蒸留して精製することにより、最終製品の色相、エポキシ当量、粘度などの品質劣化を起こすことなく、揮発性物質の含有量を50ppm以下に低減することができ、更に抗酸化剤を添加して精製することにより、揮発性物質の含有量を10ppm以下に低減し得ることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明に係るグリシジル化合物の精製方法は、粗グリシジル化合物を分子蒸留することにより、グリシジル化合物の前留分及び粗グリシジル化合物に混在する揮発性物質を除去することの特徴とする。

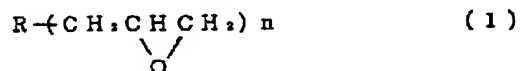
【0012】本発明が適用される粗グリシジル化合物としては、常法、例えば二段階合成法に基づいて、活性水

素含有化合物（例えば、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類など）とエビハロヒドリン類〔活性水素含有化合物：エビハロヒドリン類＝1：0.8～1：4（当量）〕とを溶媒（例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン）の存在下又は無溶媒下、所望により触媒として酸性化合物（例えば、塩化第二錫五水和物、三フッ化ホウ素エーテル錯塩）或いは塩基性化合物（例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、塩基ベンジルトリメチルアンモニウム）の存在下に加熱（例えば、60～100℃）して付加反応せしめてハロヒドリン体を得、次いで塩基性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）を用いて加熱下（例えば、30～100℃）に脱ハロゲン化水素することにより閉環反応せしめて粗グリシジル化合物を生成させる。その後、副生した塩類及び脱ハロゲン化水素剤として使用した塩基性化合物の残留物を水洗又は分別し、加熱（例えば、80～120℃）、減圧下（例えば、最終的に2mmHgまで減圧する。）に溶媒などを留去した後、逡巡して得られる目的物が挙げられる。

【0013】又、例えば、一段階合成法に基づき、上記と同様の活性水素含有化合物とエビハロヒドリン類及び／又はハロヒドリン類〔活性水素含有化合物：エビハロヒドリン類及び／又はハロヒドリン類＝1：1～1：20（当量）〕とを溶媒（例えば、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール）の存在下又は無溶媒下、塩基性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム）を用いて加熱下（例えば、40～100℃）に縮合して粗グリシジル化合物を生成させ、以下、二段階合成法におけると同様に後処理して得られる目的物が挙げられる。

【0014】かくして得られるグリシジル化合物としては、一般式（1）

【化2】



〔式中、Rは、炭素数2～50の環構造を有していてもよいアルコール類又はフェノール類又はカルボン酸類又はイソシアヌル酸又はそれらのアルキレンオキサイド1～10モル付加体の残基又はアミン類の残基を表す。nは1～6を表す。〕で表されるグリシジルエーテル類又はグリシジエステルの類又はグリシジリアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物が例示される。

【0015】グリシジルエーテル類を調製するに際して適用される活性水素含有化合物としては、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタンジオール、

3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール（例えば、重合度3~15）、ポリプロピレングリコール（例えば、重合度2~12）、ポリテトラメチレングリコール（例えば、重合度2~10）、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シクロヘキサノール、シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン（以下「水素化ビスフェノールA」という。）、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、シクロヘキサントリオールなどのアルコール類及びそれらのエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド付加物（付加モル数としては1~10が例示される。）、ビスフェノールF、ビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール類及びそれらのエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシド付加物（付加モル数としては、1~10が例示される。）、アクリル酸、メタクリル酸、ネオデカン酸、ネオドデカン酸、アジピン酸、マレイン酸、ドデカン二酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸などのカルボン酸やイソシアヌル酸などのアルキレンオキシド付加物（付加モル数としては、1~10が例示される。）などが例示される。

【0016】グリシジルエステル類を調製するに際して適用される活性水素含有化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、ネオデカン酸、ネオドデカン酸、アジピン酸、マレイン酸、ドデカン二酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸などのカルボン酸又はその無水物、イソシアヌル酸などが例示される。

【0017】グリシジリアミン類を調製するに際して適用される活性水素含有化合物としては、アニリン、パラアミノフェノール、アルキル（例えば、炭素数1~10）置換アミノフェノール、メタキシレンジアミン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなどが例示される。

【0018】エピハロヒドリン類やハロヒドリン類としては、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 $\beta$ -メチルエピクロロヒドリン、 $\beta$ -メチルエピブromoヒドリン、グリセロール-1, 3-ジクロロヒドリンなどが代表例であって、これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0019】本発明に係る揮発性物質としては、従来技術について言及した際に記述した如く、エピハロヒドリン類、ハロヒドリン類、副反応や熱分解反応により生成

した低分子量成分の他、溶媒反応において用いた溶媒などが例示されるが、無極性乃至微極性のカラムを使用したガスクロマトグラフ分析において、安息香酸メチル（沸点：199℃）より保持時間の短い成分として把握し、このものを本発明に基づいて精製除去することにより、本願固有の効果を安定して得ることができる。

【0020】かかる無極性乃至微極性のカラムとしては、例えば、カラム内面又は充填剤の吸着活性点がほとんど完全に除去されているか又は更にジメチルシリコン及び/又はフェニルメチルシリコン系液相（例えば、Silicone Gum SE-30、SE-52、SE-54、SF-96、OV-1、OV-3、OV-7、OV-11、OV-17、OV-101、DC-200、DC-11など）をコーティングした充填カラム又はキャピラリーカラムが適用可能である。

【0021】本発明に使用される分子蒸留装置としては、化学工業協会編「化学装置便覧・改訂二版」（1989年）第687~688頁に記載されている流下薄膜式分子蒸留装置又は遠心式分子蒸留装置が例示され、特に遠心式分子蒸留装置が推奨される。

【0022】当該装置及びその操作条件は、通常、蒸発面上におけるグリシジル化合物の滞留時間が1分間以下、真空度が5 mmHg以下、蒸発面の加熱温度が180℃以下であることが好ましい。真空度が5 mmHgを超える場合には、揮発性物質を十分に除去することが困難であり、又、グリシジル化合物の滞留時間が長過ぎる場合や蒸発面の加熱温度が高過ぎる場合には、熱分解やエポキシ基の開裂、重合などを起こす危険性がある。

【0023】揮発性物質を留去するに際し、グリシジル化合物の一部の量（以下「前留分カット率」と称する）は揮発性物質と共に留去されるが、該留去されるグリシジル化合物の量は、蒸発面に供給される粗物量に対して定常的に0.5~10重量%の範囲内に調節されていることが好ましい。かかる調節は、例えば、蒸発面の温度、蒸発面への粗物の給液速度などの操作条件を適宜選択することにより行う。前留分カット率が0.5重量%未満となる操作条件下では揮発性物質を十分に除去することが困難であり、10重量%を超えて前留分を除去しても効果上の有意差は認められず、経済的に不利である。

【0024】更に、グリシジル化合物の粗物に抗酸化剤を添加して精製することが好ましく、かかる操作により、グリシジル化合物中の揮発性物質の混在量を10 ppm以下に低減することができる。抗酸化剤を添加しないで精製した場合には、グリシジル化合物の熱分解による低分子量分解物が最終製品中に混入し、揮発性物質の混在量が10 ppmを超える場合が多い。

【0025】本発明において適用される抗酸化剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル

ー6-トープチルフェノール、2-トープチル-4-メトキシフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-トープチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-トープチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-トープチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-トープチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-トープチルフェノール)、 $\alpha$ -トコフェロール、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-トープチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-トープチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-トープチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのヒンダードフェノール系化合物、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどの有機スルフィド類、トリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などが例示され、特にヒンダードフェノール系化合物が推奨される。

【0026】抗酸化剤の好ましい添加量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではないが、通常、グリシジル化合物の粗物に対して0.01~0.5重量%程度である。

【0027】本発明に係るグリシジル化合物の精製方法は、グリシジル化合物の製造工程において、反応粗物の後処理工程の一部として実施しても良いし、或いは0.1~2重量%程度の揮発性物質を含有した従来のグリシジル化合物を一旦製造した後、別途、本発明に係る精製方法を適用して精製しても良い。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明に係るグリシジル化合物の精製方法の具体例を以下に掲げる。尚、所定の効果が得られる限り、当該処理条件に限定されるものではない。

【0029】活性水素含有化合物とエビハロヒドリン類及び/又はハロヒドリン類を原料として得られるグリシジル化合物の粗物に対し、必要に応じて、系内の粘度を好ましくは10Pa・s以下に低下せしめる目的で不活性な溶媒(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)を添加し、副生塩や未反応の塩基性化合物を、ろ過、水洗、遠心分離などの工程を適宜組み合わせることにより除去する。次いで、通常、80~130℃程度の温度条件下で、好ましくは3~20mmHg程度の減圧下、0.5~3時間程度攪拌して、水及び溶媒などの揮発性物質を留去した後、必要に応じてろ過又は遠心分離して固形物を除去する。

【0030】しかる後に、処理すべきグリシジル化合物に所定量の抗酸化剤を添加し、分子蒸留装置内におい

て、60~100℃程度の温度条件下で液を循環させながら、好ましくは5mmHg以下の真空度とする。次いで、蒸発面の加熱温度及び蒸発面への給液速度を調節し、所定の前留分カット率が得られるような操作条件にて精製を行う。これらの操作条件は、分子蒸留装置の形式、蒸発面の面積、真空ポンプの能力及びグリシジル化合物の分子量、粘度、蒸気圧などに依存し、適宜決定される。

【0031】その後、分子蒸留操作によって得られた残渣をろ過又は遠心分離して固形物を除去することにより、エポキシ基の重合や開裂などによるエポキシ当量の増加や粘度の増大、色相の悪化を起こさずに、揮発性物質の残存量が著しく低減されたグリシジル化合物が得られる。

【0032】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、各例において得られるグリシジル化合物の分析値は、次の方法により測定した。

【0033】色数: APHA比色法による。

【0034】エポキシ当量: 臭化テトラエチルアンモニウム過塩素酸滴定法による。

【0035】粘度(25℃): B型回転粘度計による。

【0036】揮発性物質含量: 液相としてSilicone Gum SE-30をコーティングしたカラムと水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ装置を使用し、カラム温度を100℃から210℃まで10℃/minの条件で昇温させて試料を分析することにより、内部標準物質として添加した安息香酸メチル(沸点: 199℃)より保持時間の短い成分の総量を求める。

【0037】実施例1

回転式攪拌装置、デカンタ、温度計及びガス導入管を備えた4つ口フラスコに水素化ビスフェノールA 1215g(5モル)、キシレン580g及び塩化第二錫五水和物15gを仕込み、100℃でエピクロロヒドリン1110g(12モル)を60分間かけて滴下した後、更に30分間攪拌を続けて付加反応を終了した。次いで、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム35g、50%水酸化ナトリウム水溶液1130gを添加後、80℃、5時間攪拌を続けて閉環反応を終了した。副生した塩化ナトリウム及び未反応の水酸化ナトリウムを水洗により除去した後、120℃、3mmHgで1時間、脱水・脱溶媒して粗物(反応粗物-A)1860gを得た。その後、上記反応粗物に抗酸化剤として2,6-ジ-トープチル-4-メチルフェノール2gを溶解し、蒸発面の直径150mm、処理液の滞留時間が1秒間以下の遠心式分子蒸留装置(日本車輛社製MS-150型分子蒸留装置)を用い、70℃の温度条件下、給液速度3リットル/hで1時間、液を循環させた後、0.005mmHgの真空度で、給液速度1.5リットル/h、蒸発面の温度1

35℃の操作条件に調節することにより、給液量に対して前留分5重量%を定常的に留去した。得られた残渣を濾過した結果、色数10、エポキシ当量213、粘度2.3 Pa·s、揮発性物質含量10 ppm (定量限界) 以下の水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル1730 gを得た。

#### 【0038】実施例2

実施例1に準じて調製した反応粗物-Aを分子蒸留処理する際、操作条件を、給液速度2.0リットル/h、蒸発面の温度135℃に調節することにより、給液量に対する前留分カット率を1重量%に変更した他は実施例1に準じて処理した結果、色数10、エポキシ当量214、粘度2.3 Pa·s、揮発性物質含量36 ppmの水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル1760 gを得た。

#### 【0039】実施例3

実施例1と同様の反応器に、1,6-ヘキサジオール590 g (5モル) 及び三フッ化ホウ素エーテル錯塩15 gを仕込み、100℃でエピクロロヒドリン1390 g (15モル) を90分間かけて滴下した後、更に攪拌を30分間続けて付加反応を終了した。次いで水酸化ナトリウム480 gを添加後、50℃、3 mmHgにて脱水しつつ5時間攪拌を続けて閉環反応を終了した。副生した塩化ナトリウム及び未反応の水酸化ナトリウムを濾過により除去して粗物(反応粗物-B)1290 gを得た。その後、実施例1と同様の分子蒸留装置に、粗物及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.5 gを仕込み、70℃の温度条件下、給液速度3リットル/hで1時間、液を循環させた後、0.01 mmHgの真空度で、給液速度1.5リットル/h、蒸発面の温度115℃の操作条件に調節することにより、給液量に対して前留分3重量%を定常的に留去した。得られた残渣を濾過した結果、色数70、エポキシ当量153、粘度22 mPa·s、揮発性物質含量10 ppm (定量限界) 以下の1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル1222 gを得た。

#### 【0040】実施例4

実施例1と同様の反応器に、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸840 g (5モル)、エピクロロヒドリン1203 g (13モル)、50%塩化テトラメチルアンモニウム水溶液33 gを仕込み、80℃で90分間攪拌して付加反応を終了した後、トルエン750 gを添加した。次いで、45%水酸化ナトリウム水溶液1065 gを120分間かけて滴下しつつ80℃で共沸脱水を行い、閉環反応を終了した。副生した塩化ナトリウム及び未反応の水酸化ナトリウムを濾別し、120℃、5 mmHgで2時間脱水・脱溶媒して粗物(反応粗物-C)1470 gを得た。粗物を濾過後、抗酸化剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール2 gを溶解し、蒸発面の加熱面積0.034 m<sup>2</sup>の流下薄膜式分子

蒸留装置(神鋼ファウドラ社製2-03型薄膜蒸留装置)を用い、0.2 mmHgの真空度で、処理液の滞留時間が10~50秒間、給液速度約0.5リットル/h、蒸発面の温度140℃の操作条件に調節することにより、給液量に対して前留分8重量%を定常的に留去した。得られた残渣を濾過した結果、色数20、エポキシ当量171、粘度0.53 Pa·s、揮発性物質含量10 ppm (定量限界) 以下の4-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル1319 gを得た。

#### 【0041】実施例5

分子蒸留処理の際、反応粗物-Cに抗酸化剤を添加しない他は実施例4に準じて処理した結果、色数30、エポキシ当量171、粘度0.52 Pa·s、揮発性物質含量41 ppmの4-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル1321 gを得た。

#### 【0042】実施例6

実施例1と同様の反応器に、4,4'-ジアミノジフェニルメタン792 g (4モル)、エピクロロヒドリン3700 g (40モル) 及びイソプロパノール1500 g、水200 gを仕込み、80℃で120分間攪拌した。次いで、60℃にて45%水酸化ナトリウム1800 gを120分間かけて滴下した後、減圧下、脱水・脱溶媒しつつ30分間攪拌し、更に60℃、5 mmHgで30分間攪拌して反応を終了した。トルエン2000 gを添加し、副生した塩化ナトリウム及び未反応の水酸化ナトリウムを水洗により除去した後、100℃、3 mmHgで1時間、脱水・脱溶媒して粗物1570 gを得た。その後、実施例1と同様の分子蒸留装置に、粗物及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール2 gを仕込み、85℃の温度条件下、給液速度3リットル/hで1時間、液を循環させた後、0.002 mmHgの真空度で、給液速度1.5リットル/h、蒸発面の温度140℃の操作条件に調節することにより、給液量に対して前留分2重量%を定常的に留去した。得られた残渣を濾過した結果、色数(ガードナー)9、エポキシ当量120、粘度35 Pa·s、揮発性物質含量10 ppm (定量限界) 以下のテトラグリシジリアミノジフェニルメタン1090 gを得た。

#### 【0043】比較例1

実施例1に準じて調製した反応粗物-Aについて、分子蒸留処理を行わずに、濾過処理のみ行ったところ、目的とする水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル1851 gを得た。ちなみに、このものの分析値は、色数10、エポキシ当量214、粘度2.2 Pa·s、揮発性物質含量1100 ppmであった。

#### 【0044】比較例2

実施例1に準じて調製した反応粗物-Aを分子蒸留処理する際、操作条件を、給液速度1.5リットル/h、蒸発面の温度120℃に調節することにより、前留分を留出させなかった他は実施例1に準じて処理したところ、

目的とする水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル1787gを得た。ちなみに、このものの分析値は、色数10、エポキシ当量214、粘度2.3Pa・s、揮発性物質含量160ppmであった。

【0045】比較例3

実施例3に準じて調製した反応粗物-Bについて、分子蒸留処理を行わずに、120℃、3mmHgで2時間脱水した後、濾過した他は実施例3に準じて処理したところ、目的とする1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル1288gを得た。ちなみに、このものの分析値は、色数120、エポキシ当量164、粘度35mPa・s、揮発性物質含量110ppmであった。

【0046】比較例4

実施例4に準じて調製した反応粗物-Cについて、分子蒸留処理を行わずに、濾過処理のみ行ったところ、目的とする4-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル1460gを得た。ちなみに、このものの分析値は、色数20、エポキシ当量171、粘度0.52Pa・s、揮発性物質含量620ppmであった。

【0047】比較例5

実施例4に準じて調製した反応粗物-Cについて、分子蒸留処理を行わずに、さらに140℃、5mmHgで8時間脱水・脱溶媒を継続した後、濾過した他は実施例4に準じて処理したところ、目的とする4-メチルヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル1433gを得た。ちなみに、このものの分析値は、色数70、エポキシ当量182、粘度0.77Pa・s、揮発性物質含量230ppmであった。上記のように脱水・脱溶媒条件をより厳しくしても、ある程度の揮発性物質の除去効果は認められるものの不十分であり、一方、生成物の着色、エポキシ当量や粘度の増加などの品質劣化を招く。

【0048】

【発明の効果】本発明に係るグリシジル化合物の精製方法により、最終製品の着色、エポキシ当量の増加、粘度の増大などの品質劣化を起こすことなく、より簡便に揮発性物質の混在量を著しく低下させることが可能になる。